This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

MAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP) (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-283271

(43)公開日 平成6年(1994)10月7日

(51)Int.Cl.5

識別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

H 0 5 B 33/26 33/22

案杏蒜求	未請求	請求項の数 4	Οī	(全 12	百)
田旦明小	小 pp / ハ	は日 ペーペンスマン女人 生	O L	1 + 16	· 52 /

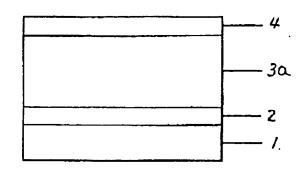
(21)出願番号	特顯平5-68925	(71)出願人 000006747	000006747		
		株式会社リコー			
(22)出願日	平成5年(1993)3月26日	東京都大田区中馬込1丁目3番6号			
		(72)発明者 安達 千波矢			
		東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株	式		
		会社リコー内			
		(72)発明者 斎藤 省吾			
		福岡県中央区薬院 4 丁目 1 番18号			
		(72)発明者 筒井 哲夫			
	•	福岡県春日市紅葉ヶ丘8丁目66番			
		(72)発明者 高田 徳幸			
		福岡県大野城市白木原1丁目11番4号			
	*				

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】

【目的】 発光スペクトルの形状、発光スペクトルの発 光ピーク位置の制御、発光面からの発光分布の制御に優 れた有機電界発光素子を提供する。

【構成】 少なくとも陽極、1層又は複数層の有機化合 物層、陰極の順で構成されている有機電界発光素子にお いて、前記陽極及び陰極が光反射能を有し、光共振器構 造を有する有機電界発光素子である。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも陽極、1層または複数層の有機 化合物層、陰極の順で構成されている有機電界発光素子 において、前記陽極及び陰極が光反射能を有し、光共振 器構造を有することを特徴とする有機電界発光素子。

【請求項2】1層又は複数層の有機化合物層が発光波長 の光が定在波として存在しえる層厚であることを特徴と する請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項3】有機化合物層が、ホール注入輸送層/発光 層/電子注入輸送層から構成されていることを特徴とす 10 る請求項1記載の有機電界発光素子。

【請求項4】 発光層が局所的にドーピングされ、発光領 域が100 Å以下であることを特徴とする請求項1乃至 3記載の有機電界発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は発光性有機化合物からな る発光層を有し、電界印加により注入された荷電キャリ ヤー(電子とホール)の再結合により電気エネルギーを 直接光エネルギーに変換でき、かつ光共振器構造である 20 ことにより、発光スペクトルの形状、発光ピーク位置の 制御及び発光面からの光放射分布の制御を可能にする有 機電界発光素子に関する。

[0002]

いる。

【従来技術】近年、情報機器の多様化及び省スペース化 に伴い、CRTよりも低消費電力で空間占有面積の少な い平面表示素子へのニーズが高まっている。この様な平 面表示素子としては液晶、プラズマディスプレイなどが あるが、特に最近は自己発光型で表示が鮮明な、また直 流低電圧駆動が可能な有機電界発光素子への期待が高ま 30 っている。有機電界発光素子の素子構造としてはこれま で2層構造 (陽極と陰極の間に、ホール注入輸送層と電 子輸送性発光層が形成された構造(SH-A構造)(特 開昭 5 9 - 1 9 4 3 9 3 号公報, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987))、または、陽極と陰極の間にホール輸送性発光 層と電子注入輸送層とが形成された構造(SH-B構 造) (USP No. 5085947、特開平2-25 092号公報, Appl. Phys. Lett. 55, 1489(1989))、或は 3層構造(陽極と陰極との間にホール注入輸送層と発光 層と電子注入輸送層とが形成された構造(DH構造) (Appl. Phys. Lett. 57, 531 (1990)) の素子が報告されて

【0003】上記陽極としては、AuやITO(indiumtin-oxide) などの様な仕事関数の大きな電極材料を用 い、陰極としては、Ca,Mg,Al等及びそれらの合金等の仕 事関数の小さな電極材料を用いる。また、現在まで、上 記ホール注入輸送層、発光層、電子注入輸送層に使用可 能な材料として様々な有機化合物が報告されている。例 えば、ホール注入輸送層としては芳香族3級アミンが、 発光層材料としてはアルミニウムトリスオキシン(特開 50 子において、前記陽極及び陰極が光反射能を有し、光共

昭59-194393号公報,特開昭63-29569 5号公報)、スチリルアミン誘導体、スチリルベンゼン 誘導体等(特開平2-209988号公報)が、また、 電子注入輸送層としては、オキサジアゾール誘導体等 (日本化学会誌No.11, p1540(1991)) が報告されてい る。そしてこれらの材料を用い、素子構造及び構成有機 材料の最適化を図ることにより初期時に1000cd/m2 以上の高輝度発光、駆動電圧10V程度の素子が得られ ている。

【0004】また、これまでの有機電界発光素子の研究 は発光効率の向上、エネルギー変換効率の向上等に焦点 があてられてきた。さらに最近では、有機電界発光素子 が超薄膜からなることに起因して発光特性が構成有機化 合物層の膜厚と大きな関係を有することがわかり、発光 スペクトルの制御及び素子の発光面からの発光分布の制 御が有機電界発光素子において重要性であることが指摘 されている。

【0005】斎藤らは、上記3種類の有機電界発光素子 において、発光部分とMgAg陰極との距離を変化させ発光 効率及び発光スペクトルの発光ピーク位置が発光部分と 陰極間の距離に大きく依存することを指摘している。

(1990年秋期応用物理学会No. 28a-PB-11) さらに、斎藤 らは、発光層にTb(acetyleacetone)3を用い、DH構造 を構成し、発光層と陰極の距離に依存して電界発光寿命 (τ:life time) も変化することを指摘している。こ れらの現象は、MgAg陰極が光反射能を有するために発光 部分から発生した光がMgAg陰極によって反射され光の干 渉が生じることに起因する。有機超薄膜における、この 様な金属反射ミラーによる光の干渉効果(励起分子と金 属ミラーの相互作用) は1960年代からK. H. Drexhage及び R.R.Chanceらにより、実験及び理論の両面から詳細に検 討がなされている (K. H. Drexhage, Progree in optics 12巻 p.163: Journal of Chemical Physics, Vol. 6 2, No. 6, p. 2245) .

【0006】この様に、光反射能を有するMgAg陰極を用 いることにより、有機電界発光素子における発光特性を 変化させることができる。しかしながら、光の干渉効果 がMgAg陰極のみではその効果は小さく、新たな干渉機構 が要望されている。

[0007]

40

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の問題 を解決するためになされたもので、発光スペクトルの形 状、発光スペクトルの発光ピーク位置の制御、発光面か らの発光分布の制御に著しく有効な有機電界発光素子を 提供することを目的としてなされたものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】即ち本発明による有機電 界発光素子は、少なくとも陽極、1層または複数層の有 機化合物層、陰極の順で構成されている有機電界発光素 振器構造を有することを特徴とする有機電界発光素子で ある。さらにいえば、陽極/発光層/陰極から構成され る発光層単層素子、ホール注入輸送層と発光層とか陽極 側から順に形成された2層構造、発光層と電子注入輸送 層とが陽極側から順に形成された2層構造、ホール注入 輸送層と発光層と電子注入輸送層とが陽極側から順に形 成された3層構造、或は、ホール注入輸送層と発光層と 電子注入輸送層(但、各層が少なくとも1つ以上の複数 層から構成されている)とが陽極側から順に形成された 多層構造の有機化合物層において、陽極と陰極の両方が 光反射能を有し光共振器構造である場合、上記課題に対 して有効であることを見いだし、本発明を完成するに至 った。

*【〇〇〇9】即ち、光反射能を有する陽極と陰極間に多 層構造の有機層を有する電界発光素子において、この電 界発光素子内で発光波長の光の定在波が存在できる条件 を満たすように有機層の膜厚を制御すれば発光スペクト ルを鋭くし、発光の光放射分布に指向性をもたせること が出来る。図1に示した光反射能を有する電極A及び電 極Bで挾まれ、厚さdで光の屈折率がnの有機化合物層 の場合、電極A及び電極Bで光が反射される際の位相変 化角をφA、φBとすると、この共振器内で波長λの光 の定在波が立つ条件は下記式(数1)で与えられる。

[0010]

【数1】

$$\frac{2\pi}{\lambda} (2 \text{ n d cos } \theta) + \phi \lambda (\theta, \lambda) + \phi B(\theta, \lambda) = 2 (m+1) \pi$$

(式中、 θ は出射光が膜面に対し垂直方向となす角度 を、mは1以上の整数を表わす。)

【0011】図2は定在波の模式図で、例えば式(1) を満たすように有機化合物層の膜厚と屈折率を調整した 場合、m=1、3の場合には有機化合物層の中央部に発 光部を設定すればよいが、m=2の場合は有機化合物層 の中央部が定在波の節となるので、中央部に発光部を設 定したのでは強い指向性の光は取り出せない。そのため この場合は、予め定在波の腹が存在する位置を計算し、 発光層の挿入位置を決めなければならない。

【0012】以下に、本発明の電界発光素子を構成する 電極材料について記す。陽極としては、ホール注入輸送 層にホールを注入しやすい仕事関数の大きな電極材料が 好ましく、かつ光反射能を有するものを用いる。具体的 にはAu, Ag, Cu, Pt, Ni, Pd, Se, T e, Rh, Ir, Ge, Os, Ru, Cr, W, ITO (indium-tin-oxide), SnO2, Z nO2等を挙げることができる。さらに高い光反射能を 得るために電極を2層以上から構成することも可能であ り、これらは80%以上の光反射能を有することが望ま しい。陰極としては、仕事関数が小さく電子注入輸送層 に電子を注入しやすい性質をもつものが望ましい。具体 的には、仕事関数の小さな銀、錫、鉛、カルシウム、マ グネシウム、マンガン、インジウム、アルミニウム、或 はこれらの合金が用いられる。さらに高い光反射能を得 るために電極を2層以上から構成することも可能であ り、これらは80%以上の光反射能を有することが望ま しい。さらに、光反射能をより向上するためには各電極 に接するように誘電体多層膜を形成することが好まし 11

【0013】以下に本発明における有機化合物層を構成 する材料について記す。発光層には、固体において強い 蛍光を有し500Å程度の薄膜においてち密な膜を形成 する物質が好ましく、有機電界発光素子の発光層に用い られてきた従来公知の材料を用いることができる。例え 50

ば金属キレート化オキシノイド化合物(8-ヒドロキシ キノリン金属錯体)(特開昭59-194393号公 報,特開昭63-295695号公報)、1,4ジフェ ニルブタジェンおよびテトラフェニルブタジェンのよう なブタジエン誘導体、クマリン誘導体、ベンズオキサゾ ール誘導体、オキサジアゾール誘導体、オキサゾール誘 導体、チアジアゾール誘導体、スチリルアミン誘導体、 ビススチリルベンゼン誘導体 (特開平2-247277号公 報)、トリスチリルベンゼン誘導体(特開平3-296 595号公報) ビススチリルアントラセン誘導体 (特開 平3-163186号公報)、ペリノン誘導体、アミノ ピレン誘導体等があげられる。以下にこれらの発光層の 材料の具体例を示す。

[0014]

【化1】

[(k,4]

6

【化5】

【化6】

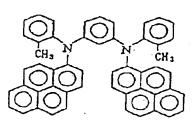
10 【化11】

【化12】

【化7】

20 【化13】

[化8]



30

H, C, O - CH = CH - CH = CH - OC, H,

【化14】

※ 40

【化16】

【化15】

Ж

【化17】

$$H_{1,C}$$
 $N-O$
 $CH=CH-O$
 $CH_{2,C}$
 $CH_{3,C}$

【化18】

30

40

【0015】ホール注入輸送層材料としては、有機電界 発光素子のホール注入輸送層に用いらてきた従来公知の 材料をすべて用いることができるが、好ましくは、少な くとも2つの芳香族3級アミンを有する化合物で、より 好ましくは芳香族3級アミンがモノアリールアミン、ジ アリールアミン、トリアリールアミンである化合物であ る。そして代表的な芳香族3級アミンとしてはUSP No. 4175960, USP No. 453950 7、特開昭63-264692号公報によって開示され ている化合物があげられる。また、USP No. 47 20432に開示されているポルフィリン誘導体(フタ ロシアニン類) も有用な化合物である。以下にこれらの ホール注入輸送層の材料の具体例を示す。

[0016]【化20】

【化21】

【化22]

【化23】

8

【化24】

*【化19】

【化25】 H₃C H₃C

【化27】

【化28】

9

【化29】

【化30】

【化31】

【化32】

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

10

【0017】電子注入輸送層材料としては、有機電界発光素子の電子注入輸送層材料に用いられてきた従来公知の材料をすべて用いることができるが、好ましくはオキサジアゾール環を少なくとも1つ以上含む化合物である。代表的な有用なオキサジアゾール化合物は、App1.Phys.Lett55,1489(1989)及び日本化学会誌1540(1991)に開示されている。以下に有用なオキサジアゾール化合物の具体例を示す。

[0018] 【化34】

【化35】

【化36】

【化37】

【化38】

【0019】本発明における有機電界発光素子の有機化合物層は有機化合物を真空蒸着法等により蒸着することにより形成することができ、該層の層厚は有機化合物層全体で 2μ m以下であることが好ましく、より好ましくは 0.01μ m \sim 0. 5μ mである。本発明の電界発光素子はこのように有機化合物層を形成し、更に陽極及び陰極で挟持することにより形成される。

【0020】以下、図面に沿って本発明の有機電界発光 素子の構成についてさらに詳細に説明する。図3は本発 50 明の有機電界発光素子の代表的な例であって、基板上1に陽極2、発光層3a及び陰極4を順次設けたものである。図3に係わる有機電界発光素子は使用する有機化合物が単一でホール輸送性、電子輸送性、発光性の特性を有する場合あるいは各々の特性を有する化合物を混合して使用する場合に有用である。図4はホール輸送性化合物と電子輸送性化合物との組合せにより有機電界発光素子を形成したものである。この構成は有機化合物の好ましい特性を組み合わせるものであり、ホール輸送性ある

(7)

いは電子輸送性の優れた化合物を組み合わせることにより電極からのホール注入あるいは電子の注入を円滑に行い発光特性の優れた素子を得ようとするものである。このタイプの場合、組み合わせる有機化合物の電子的性質に応じてホール注入輸送層3b及び電子注入輸送層3cのいずれかもしくは両層が発光する。

【0021】図5はホール注入輸送層3b、発光層3a、電子注入輸送層3cから構成された有機電界発光素子であり、この場合、2つのキャリヤー輸送層が存在するために発光層に用いる有機化合物の対象範囲が極めて10広くなるという利点がある。図6はホール注入輸送層3b、発光層3a、電子注入輸送層3cから構成された有機電界発光素子において各機能層が少なくとも1層以上から構成されている場合である。本発明における有機電界発光素子は、必要により図3、図4、図5、図6のような構成をとることができる。

【0022】さらに、上記の有機電界発光素子において、発光層が100Åの狭い領域に限定されている場合、及び発光層の一部が局所的にドーピングされており、発光領域が100Å以下に限定されている場合、発20光スペクトルの形状、発光ピーク位置の制御及び発光面からの光放射分布等の特性変化を強く引きだすことが可能となる。ドーピングに用いるドーパントとしては、溶液状態において、強い蛍光強度を有し、発光層材料と錯体(電荷移動錯体、exciplex等)を形成しない材料が好ましい、。また、発光層内におけるドーパント濃度としては、0.01mole%~10mole%程度が好ましい。

【0023】本発明の有機電界発光素子は発光層に電気 的にバイアスを印加し発光させるものであるが、わずか 30 なピンホールによって短絡をおこし、素子として機能し なくなる場合もあるので、有機化合物層の形成には皮膜 形成性に優れた化合物を併用することが望ましい。さら にこのような皮膜形成性に優れた化合物とポリマー結合 剤を組み合わせて発光層を形成することもできる。この 場合に使用できるポリマー結合剤としては、ポリスチレ ン、ポリビニルトルエン、ポリーN-ビニルカルバゾー ル、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレー ト、ポリエステル、ポリカーボネイト、ポリアミド等を 挙げることができる。また、本発明においては、このよ うにして得られた有機電界発光素子の安定性の向上、特 に大気中の水分、酸素に対する保護のために、別に保護 層を設けたり、素子全体をセル中に入れ乾燥剤等を封 入、もしくは、真空セル中に封入してもよい。

[0024]

【実施例】以下実施例に基づいて、本発明をより具体的 に説明する。

【0025】〔実施例1〕光学研磨したガラス基板を順次、中性洗剤、アセトン、イソプロピルアルコールで超音波洗浄した。そして煮沸したイソプロピルアルコール 50

にガラス基板を5分間浸漬し、自然乾燥した。 真空蒸着 装置に基板をセットし、10-6torrの真空下において、 アルミニウムを500Å、Auを300Å蒸着し陽極を 形成した。次に、ホール注入輸送層として「化25」を 10-6torrの真空下でアルミナるつぼを加熱することによ り1600A蒸着した。さらに、発光層として「化9」 を1000Å蒸着した。最後に10:1の原子比のMgAg 電極を2000 & 蒸着した。この場合ホール注入輸送層 及び発光層の光学膜厚は発光波長の1/4に対応してい る。このようにして作製した電界発光素子は、印加電圧 25Vにおいて25mA/cm2の電流が観測され、発光輝度 180cd/m2を示した。この時の発光スペクトルを図7 に示す。この場合発光ピークは530mに位置し、半値 半幅δは47mmであり、従来のITO陽極を用いたものと 比べ(図8)、著しく発光スペクトルの形状が鋭くなっ ている。本発明の構成にすることにより1つのミラーで は困難であった発光スペクトルの形状変化が可能とな る。

12

【0026】 [比較例1] 実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。ただし、陽極にはAl-Au積層電極に代わりITO陽極(膜厚2000Å、シート抵抗20Ω/□) を用いた。この場合の発光スペクトルを図8に示す。発光スペクトルは511nmを中心とし、半値半幅δ=86nmのブロードな発光を示した。

【0027】 (実施例2) 実施例1と同様に有機電界発光素子を作製した。ただし、ホール注入輸送層の膜厚を1300Åに、発光層の膜厚を1000Åとした。この場合の発光スペクトルを図9に示す。発光スペクトルは489mmを中心とし、半値半幅δは50mmであり、有機化合物層の膜厚を制御することにより、発光ピークをシフトすることが可能である。

【0028】 [実施例3] 実施例1と同様にAl-Au陽極を形成した後、ホール注入輸送層として「化32」を1350Å、発光層として「化1」を50Å、電子注入輸送層として「化34」を1080Å蒸着した。最後に陰極として原子比10:1のMgAg電極を形成し、DH構造の電界発光素子を形成した。この場合の発光スペクトルを図10に示す。発光スペクトルは550mを中心とし半値半幅δは30mであった。この様に、発光サイトを非常に狭い範囲に限定することにより、極めて鋭い発光スペクトルを得ることが可能となる。

*【化39】

[0030]

【0031】〔実施例5〕実施例1と同様に基板処理を行い、Ag電極(350Å)を蒸着により形成した後、ホール注入輸送層として「化32」を1900Å、発光層として「化1」を150Å、電子注入輸送層として「化 1037」を1950Å蒸着した。最後に陰極としてMgAg電極を2500Å形成し、DH構造の電界発光素子を形成した。この素子で素子面に垂直な方向で電界発光スペクトルを観察したところ、図11の破線のように、極大波長は505nmで、半値半幅は12nmであった。また、分光器を通した480nmおよび500nmの単色光としての発光強度の発光方位依存性を観測したところ、図12に実線で示すように、(a)発光波長500nmでは膜面に垂直方向に鋭い強度発光指向性をもった発光が、(b)480nmでは垂直方向から30度傾い 20た方向に指向性があることがわかった。

【0032】 [比較例2] 陽極基板にITOを用いた以外は実施例5と同様に電界発光素子を作製した。この場合の膜面に垂直方向から観測した発光スペクトルを図11の実線で示した。発光スペクトルの極大波長は510nmであり、スペクトルの半値半幅は32nmで、実施例5に比較して2.7倍程度広かった。また実施例5の条件で発光強度の発光方位依存性を観測したところ、図12の点線のようになり、片側の陰極だけでは光反射能があるため、緩やかな方位依存性は存在するものの、実施30例5の場合と比較すると発光の指向性は小さいことがわかった。

[0033]

【発明の効果】本発明によれば、発光スペクトルの形状、発光スペクトルの発光ピーク位置の制御、発光面からの発光分布の制御に著しく有効な有機電界発光素子を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わる有機電界発光素子の模式断面図 である。

① 【図2】本発明に係わる有機電界発光素子における定在 波の模式図である。

14

【図3】本発明に係わる有機電界発光素子の模式断面図 である。

【図4】本発明に係わる有機電界発光素子の模式断面図である。

【図5】本発明に係わる有機電界発光素子の模式断面図である。

【図6】本発明に係わる有機電界発光素子の模式断面図 である。

) 【図7】実施例1における電界発光スペクトルである。

【図8】比較例1における電界発光スペクトルである。

【図9】実施例2における電界発光スペクトルである。

【図10】実施例3における電界発光スペクトルである。

【図11】実施例5及び比較例2における電界発光角度 分布である。

【図12】実施例5及び比較例2における発光方位依存性である。

【符号の説明】

1 · · · · · · · 基板

2 -----陽極

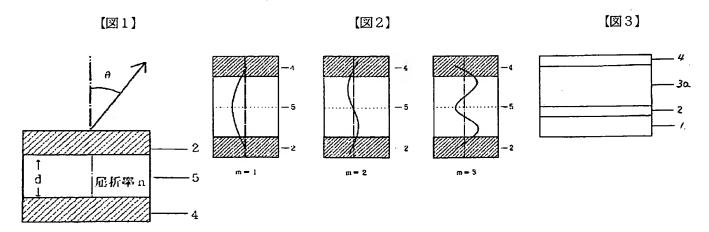
3 a ·······発光層

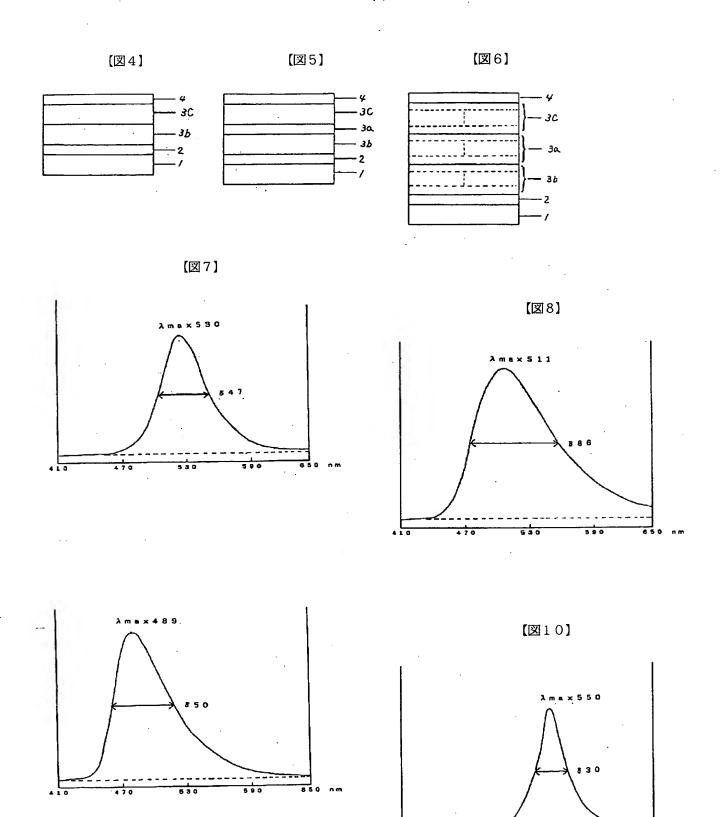
3 b……ホール注入輸送層

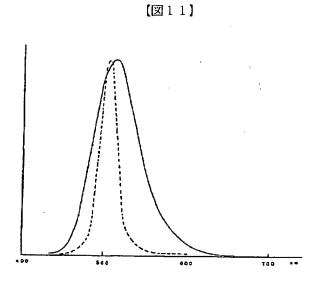
3 c ·······電子注入輸送層

4 · · · · · · · · 陰極

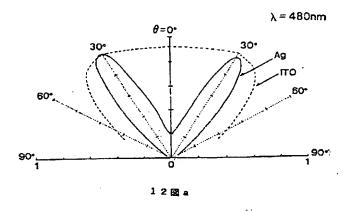
5……有機化合物層

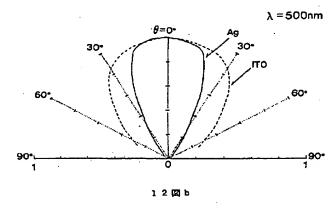








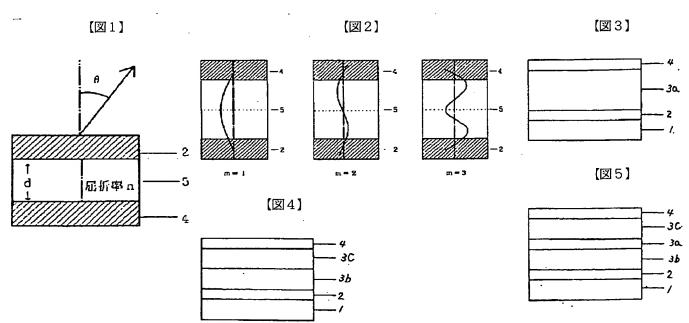




【手続補正書】 【提出日】平成6年1月27日 【手続補正1】

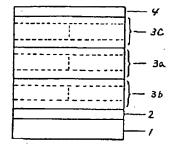
【補正対象書類名】図面

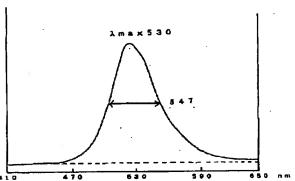
*【補正対象項目名】全図 【補正方法】変更 【補正内容】



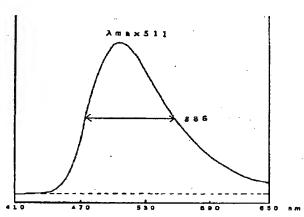
*

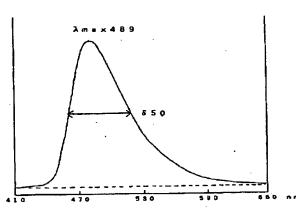






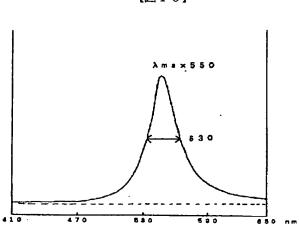




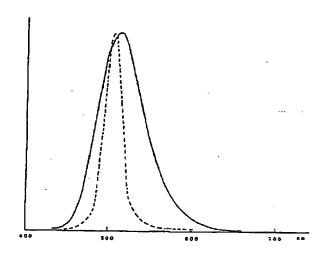


【図9】

[図10]



【図11】



【図12】

